

⑭公開特許公報 (A)

平3-229838

⑤Int.Cl.⁵C 22 C 38/00
19/05
38/44

識別記号

3 0 2
J

庁内整理番号

7047-4K
8928-4K

⑬公開 平成3年(1991)10月11日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

④発明の名称 塩化物存在下での耐高温腐食性に優れた鋼

⑭特 願 平2-23377

⑭出 願 平2(1990)2月1日

⑬発明者 高橋 正憲 新潟県上越市港町2-12-1 日本ステンレス株式会社直
江津研究所内

⑬発明者 秋山 俊一郎 新潟県上越市港町2-12-1 日本ステンレス株式会社直
江津研究所内

⑬発明者 池田 俊 傑 新潟県上越市港町2-12-1 日本ステンレス株式会社直
江津研究所内

⑭出願人 日本ステンレス株式会
社 東京都新宿区本塩町8番地の2

⑭代理人 弁理士 今井 毅

明細書

優れた耐高温腐食性を示すオーステナイト鋼。

(3) 重量割合にて

1. 発明の名称

塩化物存在下での耐高温腐食性に優れた鋼

C : 0.05%以下, Si : 2%以下,

Mn : 2%以下, Cr : 15~30%.

Ni : 30超~60%, Mo : 0.5~4%

を含有すると共に、

Ti : 0.5%以下, Al : 0.5%以下,

Zr : 1%以下

2. 特許請求の範囲

(1) 重量割合にて

C : 0.05%以下, Si : 2%以下,

Mn : 2%以下, Cr : 15~30%.

Ni : 30超~60%, Mo : 0.5~4%

を含み、残部がFe及び不可避的不純物から成ることを特徴とする、塩化物の存在する高温環境下で優れた耐高温腐食性を示すオーステナイト鋼。

(2) 重量割合にて

C : 0.05%以下, Si : 2%以下,

Mn : 2%以下, Cr : 15~30%.

Ni : 30超~60%, Mo : 0.5~4%,

Mg及びBの1種以上 : 0.001~0.05%

を含み、残部がFe及び不可避的不純物から成ることを特徴とする、塩化物の存在する高温環境下で

(4) 重量割合にて

C : 0.05%以下, Si : 2%以下,

Mn : 2%以下, Cr : 15~30%.

Ni : 30超~60%, Mo : 0.5~4%

を含有すると共に、

Nb : 0.5%以下, N : 0.15%以下

の1種以上をも含み、残部がFe及び不可避的不純物から成ることを特徴とする、塩化物の存在する

高温環境下で優れた耐高温腐食性を示すオーステナイト鋼。

3. 発明の詳細な説明

（産業上の利用分野）

この発明は、シーズヒータ被覆管等の如き“塩化物の存在する高温環境”で優れた耐高温腐食性を示すオーステナイト鋼に関する。

（従来技術とその課題）

近年、家庭用或いは業務用を問わずシーズヒータを適用した電気加熱調理器が目立つようになってきたが、この傾向は生活のハイレベル化に伴って益々増大する傾向にある。

このような調理用電気機器類（例えば電気コンロや魚焼器等）では、最高温度で800～900℃程度の高温を作り出すことが要請されているが、このような高温下では、“通常の大気下において健全な耐酸化性を示す材料”であっても食塩含有食物や各種調味料（醤油、マヨネーズ等で、通常は5%以上のNaClが含有されている）が付着した場合

には極端な耐食性低下傾向を示す。従って、耐食性が良好であるとされている種類の鋼で調理用電気機器類用シーズヒータの保護管を作成しても短期間で穴が開いてしまい、シーズヒータの断線を招くと言う問題があった。

ところで、上記調理用電気機器類や廃棄物燃焼炉等が置かれる環境は、水が液体として存在しない所謂“乾食環境”であり、高温高圧水をも含めて水の存在する環境とは機器部材の腐食形態が全く異なっている。つまり、塩化物の存在下で鋼材等を大気中加熱したり燃焼雰囲気中に置いたりすると、水存在下で問題となる応力腐食割れや孔食とは直接的に関係のない酸化や硫化が著しく加速される。例えば、高温度下でNaClが鋼に付着した場合には、鋼中のFeとNaClとが反応して揮発性の高いNaFeCl₄を生成し腐食が促進されることとなり、またHClやCl₂が遊離状態で存在する高温環境下ではFeやCrの塩化物が生成するのでやはり鋼の腐食が促進される。その上、酸化雰囲気中では生成した塩化物が再び酸化物となって侵食の循環

が起きる。特に、通常の大気中酸化等の場合には“形成されるCr₂O₃層の保護作用”により鋼の耐酸性が向上するが、NaCl付着下では生成する(Fe, Cr)₂O₃又は(Fe, Cr)₃O₄は多孔質となって酸化に対する保護作用が小さく、腐食の進行は著しくなる。

従って、通常の耐酸化性と言う概念では“塩化物の存在する高温環境での耐高温腐食性”をそのまま判断することはできない。

それにもかかわらず、従来、調理用電気機器類のシーズヒータ被覆管等の如き塩化物の存在する高温乾食環境での用途に供される専用の材料はなく、例えばインコロイ800（商品名：Fe-21%Cr-32%Ni-Ti-Al合金）、インコネル600（商品名：Ni-15Cr合金）、SUS310S鋼或いはSUS321鋼等がこの種の用途に採用されてきた。

しかしながら、これらの材料のうちNi含有量の多いものは価格が極めて高く、またNi含有量の低いものは耐食性が不十分であると言う問題があり、性能とコスト面のバランスのとれた“塩化物の存

在する高温乾食環境用材料”的出現が強く望まれていた。

このようなことから、本発明の目的は、塩化物の存在する高温乾食環境中においても優れた耐腐食性を示すと共に、例えば調理用電気機器類のシーズヒータ被覆管等への適用を考慮した場合でも十分に満足できる価格、熱間加工性、高温強度、高温での長時間安定性、溶接性及び曲げ加工性等をも兼ね備えた材料を提供することに置かれた。

（課題を解決するための手段）

本発明は、上記目的を達成すべく様々な観点からの研究を重ねた本発明者等によって完成されたものであり、

「鋼の化学組成を

C : 0.05%以下（以降、成分割合を表わす%は重量%とする）,

Si : 2%以下, Mn : 2%以下,

Cr : 15～30%, Ni : 30超～60%,

Mo : 0.5～4%

を含有すると共に、必要に応じて更に、

Mg及びBの1種以上: 0.001~0.05%
 Ti: 0.5%以下, Al: 0.5%以下,
 Zr: 1%以下, Nb: 0.5%以下,
 N: 0.15%以下

の1種以上をも含み、残部がFe及び不可避的不純物から成るように調整してオーステナイト鋼とすることにより、一般の高温用鋼として必要な諸特性を備えることは勿論、塩化物の存在する高温乾食環境下で優れた耐腐食性を發揮し得るようにした点」

に特徴を有している。

以下、本発明に係るオーステナイト鋼において各成分の含有割合を前記の如くに限定した理由を、その作用と共に詳述する。

a) C

Cは鋼に室温及び高温での強度を確保するのに有効な元素であるので0.01%以上程度含有されることが望ましいが、一方で、溶接部近傍、一般的高温環境(600~900°C)下、塩化物の存在する高温環境下においては銳敏化現象による粒界腐

Crは、鋼の一般耐食性や塩化物の存在する高温環境下での耐食性の改善に優れた効果をもたらす元素であるが、その含有量が15%未満では所望の効果が確保できず、一方、30%を超えて含有させるとα相の析出や熱間加工性が問題となってくる。従って、Cr含有量は15~30%と定めた。

e) Ni

Niは塩化物の存在する高温環境下での耐高温腐食性を改善するのに最も重要な元素であり、またオーステナイト単相の維持にも重要な成分であるが、その含有量が30%以下であると家庭用又は業務用電気加熱調理器のシーズヒータ被覆材に要求される上記特性を十分に満足しなくなる。また、Ni含有量が多いほど塩化物の存在する環境下での耐食性改善効果は著しいが、やはり家庭用又は業務用電気加熱調理器のシーズヒータ被覆材としての用途を考慮すると60%を超えるNi含有量とすることは価格的に好ましくない。従って、Ni含有量は30超~60%と定めたが、出来れば45%以上に調整することが望ましい。

食性を著しく促進する元素もある。そして、特にC含有量が0.05%を超えると上記粒界腐食性促進傾向が大きくなることから、C含有量は0.05%以下と定めた。

b) Si

Siは塩化物の存在する湿食環境での鋼の孔食発生に対する抑止作用を有しており、また塩化物の存在する高温環境における耐食性改善にも効果的な元素である。しかし、Si含有量が2%を超えると高温下で粒界にα相を析出する現象が著しく促進されて耐食性劣化の要因となり、更には熱間加工性に対しても有害となる。従って、Si含有量は2%以下と限定した。

c) Mn

Mnは脱酸脱硫剤としての作用を有しており、またオーステナイト組織の安定化にも有効な元素である。しかし、Mn含有量が2%を超えると鋼の耐食性や耐酸化性を劣化するようになることから、Mn含有量は2%以下と限定した。

d) Cr

f) Mo

Moは塩化物の存在する湿食高温環境下での鋼の耐食性改善に極めて有効な元素であって、この点に関してはNiの5倍以上の効果がある。しかし、Mo含有量が0.5%未満では上記耐食性改善効果が十分でなく、一方、4%を超えて含有させるとオーステナイトが不安定となるためにNi量の増量を図らねばならず、鋼の価格がより高価となってしまう。従って、Mo含有量は0.5~4%と定めたが、好ましくは1.5%以上の含有量とするのが良い。

g) Mg、及びB

これらの元素は何れもオーステナイト鋼の熱間加工性を改善する作用を有しているため、必要に応じて単独又は複合で鋼に含有せしめられるが、その含有量が両者の合計で0.001%未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方、両者合計の含有量が0.05%を超えると熱間加工性や韌性の劣化を招く。従って、Mg又はBの含有量は両者の合計で0.001~0.05%と限定した。なお、これらの元素のうち、特にBには高温韌性の改善や炭化物

の粒界析出抑制の効果も認められる。

h) Ti, Al, 及び Zr

これらの元素は何れも鋼の清浄化、耐酸化性並びに結晶細粒化を向上させる作用を有しているので、必要に応じて 1 種又は 2 種以上の添加がなされるが、Ti 又は Al の含有量が それぞれ 0.5% を、そして Zr 含有量が 1% を超えた場合には、何れも酸化物を形成して熱間圧延や冷間圧延による表面性状の劣化を招くようになる。従って、Ti 含有量は 0.5% 以下、Al 含有量を 0.5% 以下（好ましくは 0.01% 以上）、Zr 含有量を 1% 以下と それぞれ定めた。

i) Nb, 及び N

これらの元素には何れも鋼の高温強度を向上させる作用があり、C とは異なり塩化物の存在する高温環境下での粒界腐食性に害を与えないため必要に応じて単独又は複合で鋼に含有せしめられるが、その含有量が多過ぎると溶接性劣化を招くことから、Nb 含有量は 0.5% 以下、そして N 含有量は 0.15% 以下と定めた。

本発明に係るオーステナイト鋼は以上のような化学組成に構成されるものであるが、P 及び S 等の不可避的不純物は少ない方が良く、例えば P を 0.02% 以下に、S を 0.003% 以下に制限するのが好ましい。

次いで、本発明の効果を実施例により更に具体的に説明する。

〈実施例〉

第 1 表に示す如き成分組成の鋼を大気溶解にて 10 kg インゴットとし、熱間鍛造、熱間圧延乃至冷間圧延の工程を経て 5 mm 厚の鋼板とした。

統いて、これを 1100 °C に 30 分間加熱保持し、水焼入れを施した後、厚さ： 3 mm、幅： 10 mm、長さ： 20 mm の腐食試験片に仕上げた。

次に、得られた腐食試験片を用いて、NaCl 含有物付着下での高温耐食性並びに NaCl 水溶液中での耐孔食性を調べるため、次の 2 条件で腐食試験を行った。

NaCl 含有物付着下での高温耐食性試験条件

NaCl 饱和水溶液を作り、試験開始前に試験片を

第 1 表

材料 種別	化 学 成 分 (重量%)										NaCl 含有物付着下 での高温耐食性 (肉厚減少量 mm)	NaCl 含有水溶液 中での耐孔食性 (V vs SCE)	備 考	
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Mg	B	N	その他	Fe 及び不可避的不純物			
本 発 明 鋼	1	0.015	0.43	0.62	16.47	32.58	0.80	—	—	0.10	—	残	0.62	0.28
	2	0.023	0.96	1.02	16.81	42.63	1.98	—	—	0.04	—	残	0.57	0.25
	3	0.031	0.87	0.70	20.15	50.11	0.77	—	—	0.13	—	残	0.55	0.27
	4	0.025	0.68	0.86	21.31	48.76	1.86	—	—	0.05	—	残	0.43	0.35
	5	0.018	0.77	0.58	19.29	57.41	1.33	—	—	0.08	—	残	0.50	0.26
	6	0.037	1.40	0.70	26.18	45.62	3.15	—	—	0.04	—	残	0.37	0.46
	7	0.018	0.49	0.61	19.18	47.51	1.79	0.03	—	0.07	—	残	0.46	0.27
	8	0.026	0.78	0.76	20.45	52.18	1.28	—	0.01	0.05	—	残	0.44	0.22
	9	0.032	0.57	0.48	21.55	47.80	1.69	0.01	0.02	0.09	—	残	0.44	0.30
	10	0.009	0.74	0.60	22.12	54.18	1.77	—	—	0.03	Ti : 0.30	残	0.42	0.25
	11	0.026	0.51	0.48	19.46	41.58	0.95	—	—	0.01	Zr : 0.56	残	0.53	0.20
	12	0.030	0.65	0.77	18.19	45.55	1.46	—	—	0.05	Ti : 0.02, Al : 0.39	残	0.52	0.21
	13	0.026	0.89	0.55	19.98	52.62	1.74	—	—	0.02	Al : 0.40	残	0.49	0.20
	14	0.046	1.10	1.36	23.11	46.55	1.66	—	—	0.09	Nb : 0.36	残	0.46	0.33
比 較 材	15	0.047	0.50	1.50	18.30	9.00	—	—	—	0.009	—	残	2.15	0.02
	16	0.046	0.47	1.41	16.35	12.80	2.00	—	—	0.008	—	残	1.91	0.09
	17	0.062	0.55	1.16	25.00	20.11	—	—	—	0.011	—	残	1.62	0.08
	18	0.055	0.51	1.00	21.46	31.56	—	—	—	0.010	—	残	1.45	0.11
	19	0.020	1.00	0.50	20.11	21.44	1.98	—	—	0.032	—	残	0.85	0.15
	20	0.030	0.41	0.42	15.92	77.60	—	—	—	0.015	—	残	0.40	0.16
	21	0.038	0.47	0.60	19.48	19.70	0.07	—	—	0.011	—	残	0.90	0.05

該水溶液中に浸漬した後、「900℃で20分間加熱・大気中で10分間冷却」を50回繰り返し、再びNaCl飽和水溶液に浸漬する。このサイクルを繰り返し、合計200回の加熱・冷却を行う。そして、このような試験の後脱スケールを行い、腐食重量減及び肉厚減少量を測定することで耐食性を評価した。

NaCl含有水溶液下での耐食性試験条件

0.5M NaCl水溶液を作り、液温を80℃に設定して試験片を浸漬し、JIS0577で規定された測定方法に準じて孔食電位の測定を行う。

そして、上述の腐食試験で得られた試験結果を第1表に併せて示した。

第1表に示される結果からも明らかのように、本発明に係るオーステナイト鋼は“塩化物の存在する高温乾食環境”においても、また“塩化物の存在する湿食環境”においても優れた耐食性を示し、調理用電気機器類用シーズヒータの保護材等として十分に満足できるものであることが分かる。

（効果の総括）

以上に説明した如く、この発明によれば、“塩化物の存在する高温乾食環境下”や“塩化物の存在する湿食環境下”においても極めて優れた耐食性を示すと共に、高温強度、高温での長時間安定性、溶接性及び曲げ加工性等にも優れた比較的安価な鋼を実現することができ、調理用電気機器類用シーズヒータ被覆管等に好適な材料を提供することが可能となるなど、産業上極めて有用な効果がもたらされる。

出願人 日本ステンレス株式会社

代理人 弁理士 今井毅